

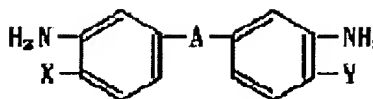
FLUOROELASTOMER COMPOSITION

Patent number: JP6263952
Publication date: 1994-09-20
Inventor: SAITO SATOSHI; others: 02
Applicant: NIPPON MEKTRON LTD
Classification:
- **international:** C08L27/18; C08F8/32; C08F214/26; C08K5/17;
C08L29/04
- **european:**
Application number: JP19930345409 19931221
Priority number(s):

Abstract of JP6263952

PURPOSE: To obtain the subject composition excellent in safety and processability, etc., by incorporating a three-component copolymer derived from tetrafluoroethylene, etc., with a specific bisaminophenyl compound as curing agent.

CONSTITUTION: This fluoroelastomer composition can be obtained by incorporating (A) 100 pts.wt. of a three-component copolymer derived from (1) 30-75mol% of tetrafluoroethylene, (2) 70-30mol% of a perfluoro(lower alkyl-vinylether) and (3) 1-2wt.% of a perfluoro(omega-cyanoalkyl vinyl ether) or the formula $\text{CF}_2=\text{CFO}-(\text{CF}_2)_n\text{CN}$ ((n) is 2-12) with (B) 1-2 pts.wt. of a bisaminophenyl compound of the formula (A is 1-6C alkylidene, 1-10C perfluoroalkylidene, SO_2 , O, etc.; X and Y are each OH or amino group) as curing agent. The copolymerization for preparing the component A is pref. emulsion polymerization in an aqueous medium using a free radical generator.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-263952

(43)公開日 平成6年(1994)9月20日

(51)IntCl ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 27/18	K J K	9166-4 J		
C 0 8 F 8/32	M H P	7308-4 J		
214/26	M K Q	9166-4 J		
C 0 8 K 5/17	K A Y	7242-4 J		
C 0 8 L 29/04	L G Z	6904-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 6 頁) 最終頁に続く

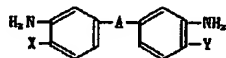
(21)出願番号	特願平5-345409	(71)出願人	000230249 日本メクトロン株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号
(22)出願日	平成5年(1993)12月21日	(72)発明者	斉藤 智 茨城県北茨城市中郷町日棚2028-39
(31)優先権主張番号	特願平5-21963	(72)発明者	達 春美 茨城県日立市弁天町3-8-4
(32)優先日	平5(1993)1月14日	(72)発明者	村多 弘明 茨城県北茨城市磯原町豊田30
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	弁理士 吉田 俊夫

(54)【発明の名称】 含フッ素エラストマー組成物

(57)【要約】

【目的】 良好な選択率で容易に合成することのできる架橋サイト単量体を共重合させた共重合体であって、一般的に市販され、安全性の点でも問題のない架橋剤を用い、良好な加工性および物性を有するゴムの加硫物を与える含フッ素エラストマー組成物を提供する。

【構成】 テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)およびパーフルオロ(ω -シアノアルキルビニルエーテル)の3元共重合体に、一般式

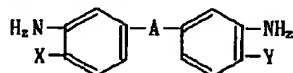


(X, Y: 水酸基またはアミノ基)で表わされるビスアミノフェニル化合物を硬化剤として配合した含フッ素エラストマー組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)および一般式 $CF_2 = CFO(CF_2)_nCN$ (ここで、 n は2~12の整数である)で表わされるパーフルオロ(ω -シアノアルキルビニルエーテル)の3元共重合体に、一般式



(ここで、 A は炭素数1~6のアルキリデン基、炭素数1~10のパーフルオロアルキリデン基、 SO_2 基、 O 基、 CO 基または2個のベンゼン環を直接結合させる炭素-炭素結合であり、 X および Y は水酸基またはアミノ基である)で表わされるビスアミノフェニル化合物を硬化剤として配合してなる含フッ素エラストマー組成物。

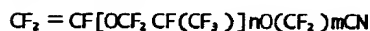
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、含フッ素エラストマー組成物に関する。更に詳しくは、シアノ基を架橋性基として有する含フッ素エラストマーの架橋性組成物に関する。

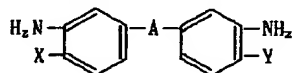
【0002】

【従来の技術】特開昭59-109546号公報には、テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)および一般式



n : 1~2, m : 1~4

で表わされるシアノ(パーフルオロビニルエーテル)の3元共重合体に、一般式



(ここで、 A は炭素数1~6のアルキリデン基、炭素数1~10のパーフルオロアルキリデン基、 SO_2 基、 O 基、 CO 基または2個のベンゼン環を直接結合させる炭素-炭素結合であり、 X および Y は水酸基またはアミノ基である)で表わされるビスアミノフェニル化合物を硬化剤として配合した含フッ素エラストマー組成物が記載されている。

【0003】しかしながら、上記3元共重合体の架橋サイト単量体として共重合されるシアノ(パーフルオロビニルエーテル)は、米国特許第4,138,426号明細書に記載される如く、多くの工程を経て合成されており、従って工業的に有利な原料であるとは到底いえない。また、高温時の圧縮永久歪も満足されるものではない。

【0004】一方、米国特許第3,546,186号明細書には、テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロ(メチルビニルエーテル)に、一般式 $CF_2 = CFO(CF_2)_nCN$ (n : 2~12)で表わされるパーフルオロ(ω -シアノアルキルビニルエーテル)を架橋サイト単量体として共重合させた3元共重合体が記載されており、その架橋がテトラ

2

エニル錫を用いて行うことも記載されている。

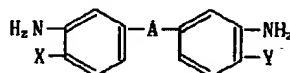
【0005】この3元共重合体の共単量体成分として用いられている上記パーフルオロ(ω -シアノアルキルビニルエーテル)は、対応するカルボン酸エステルから良好な選択率で容易に合成することができるので、工業的に利用し得る化合物ではあるものの、得られた3元共重合体の架橋がテトラフェニル錫によるシアノ基の環化3量化によって行われているため、例えば160°Cで18時間という長時間のプレス加硫を必要としているばかりではなく、毒性の強いテトラフェニル錫を架橋剤に用い、また高価な酸化銀を促進剤に用いるなど、架橋の点で工業利用に問題がみられる。更に、高温時の圧縮永久歪の点でも満足されるものではない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、良好な選択率で容易に合成することのできる架橋サイト単量体を共重合させた共重合体であって、一般的に市販され、安全性の点でも問題のない架橋剤を用い、良好な加工性および物性を有するゴムの加硫物を与える含フッ素エラストマー組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)および一般式 $CF_2 = CFO(CF_2)_nCN$ (ここで、 n は2~12の整数である)で表わされるパーフルオロ(ω -シアノアルキルビニルエーテル)の3元共重合体に、一般式



(ここで、 A は炭素数1~6のアルキリデン基、炭素数1~10のパーフルオロアルキリデン基、 SO_2 基、 O 基、 CO 基または2個のベンゼン環を直接結合させる炭素-炭素結合であり、 X および Y は水酸基またはアミノ基である)で表わされるビスアミノフェニル化合物を硬化剤として配合した含フッ素エラストマー組成物によって達成される。

【0008】テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)およびパーフルオロ(ω -シアノアルキルビニルエーテル)の3元共重合体としては、テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)をそれぞれ約30~75モル%および約70~30モル%共重合させたものに、約0.5~5モル%好ましくは約1~2モル%のパーフルオロ(ω -シアノアルキルビニルエーテル)を架橋サイト単量体として共重合せしめたものが用いられる。この3元共重合体中には、共重合反応を阻害せずかつ加硫物性を損なわない程度の各種ビニル化合物やフッ素化オレフィンなどを共重合させることもできる。

【0009】共重合反応は、遊離基発生剤を用いて、水性媒体中での乳化重合、けん濁重合またはパーフルオロ

30

40

50

3

化合物溶媒中での溶液重合によって行われるが、より高分子量の3元共重合体を得るには、乳化重合法によることが好ましい。

【0010】水性媒体中での乳化重合では、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の遊離基発生剤が用いられ、これらの遊離基発生剤は、亜硫酸、チオ硫酸等のアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等からなる還元剤と組み合わせて、レドックス系としても用いられる。乳化剤としては、パーフルオロ化されたカルボン酸のアンモニウム塩が一般に用いられ、特にパーフルオ

10

オクタン酸アンモニウムが好んで用いられる。更に、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 等のpH調整剤も一般に用いられる。

20

【0011】共重合反応は、所定量の各単量体を一度に反応器に仕込んだ後重合反応させる一括仕込重合法あるいは一定圧力下で各単量体を一定の割合で反応器に分添する均一分添重合法のいずれの方法によっても行い得るが、良好な物性を有する共重合体を得るには後者の重合

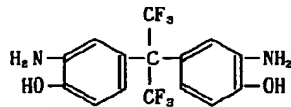
反応方法が好ましく、その場合均一分添重合圧力は約2～50kq/cm²Gに、また重合温度は約40～80℃に保たれる。

30

【0012】重合反応終了後は、得られた水性ラテックスを塩化ナトリウム、塩化マグネシウム等の水溶性電解質物質の水溶液により塩析し、口過、乾燥することにより、3元共重合体を得ることができる。塩析する代わりに、水性ラテックスを凍結させ、口過、乾燥させてもよい。

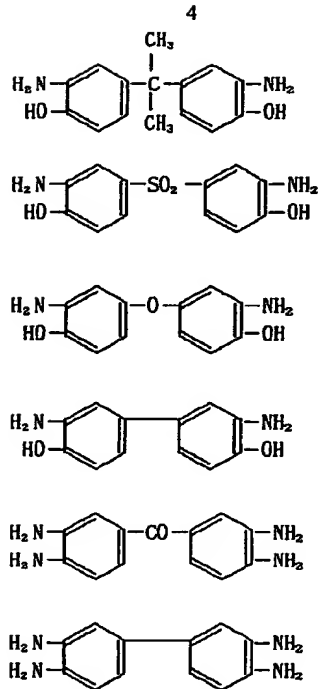
【0013】3元共重合体に配合される、前記一般式で表わされるビスアミノフェニル架橋剤としては、例えば次のような化合物が、3元共重合体100重量部当り約0.5

～5重量部、好ましくは約1～2重量部の割合で用いられる。



[後記ビス(アミノフェノール)AF]

*



【0014】以上の各成分を必須成分とする含フッ素エラストマー組成物中には、カーボンブラック、シリカ等の無機充填材、2価金属の酸化物、水酸化物、ステアリン酸塩、リサーチ等の受酸剤、その他必要な配合剤が適宜配合される。組成物の調製は、オープンロールなどを用いて混練することによって行われ、その架橋は、約160～250℃で約10～60分間加熱することにより行われる。二次加硫を行う場合には、窒素ガス雰囲気中などの不活性雰囲気中で行われることが好ましい。

【0015】

【発明の効果】本発明により、良好な選択率で容易に合成することのできる架橋サイト単量体を共重合させた共重合体であって、一般的に市販され、安全性の点でも問題のない架橋剤を用い、良好な加工性および物性を有するゴムの加硫物を与える含フッ素エラストマー組成物が提供される。

【0016】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0017】参考例1

40 容量500mlのステンレス鋼製オートクレーブ内に、蒸留水200ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム2.5gおよび $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 4.4gを仕込んだ後、内部を窒素ガス置換し、次いで減圧した。このオートクレーブを、約-50℃迄冷却した後、

パーフルオロ(5-シアノベンチルビニルエーテル) [FCVE]	6.4g
パーフルオロ(メチルビニルエーテル) [FMVE]	72g
テトラフルオロエチレン [TFE]	32g

を順次仕込み、50℃に昇温させた後、亜硫酸ナトリウム0.75gおよび過硫酸アンモニウム3.75gをそれぞれ25mlの水溶液として仕込み、重合反応を開始させた。20時間重

50

合反応を継続した後、未反応ガスをバージし、そこに形成された水性ラテックスを取り出し、塩析、乾燥させて、白色ゴム状の3元共重合体Aを18.0g得た。

【0018】この3元共重合体Aは、赤外線吸収分析の結果から、TFE 69.5モル%、FME 30.3モル%およびFCVE (ニトリル基の特性吸収 2268cm^{-1}) 0.2モル%の共重合組成を有していた。

【0019】参考例2

参考例1において、FCVE量を8.2gに、FME量を83gに、TFE量を28gにそれぞれ変更し、重合開始後8時間の時点で、再び同量の亜硫酸ナトリウム水溶液および過硫酸アンモニウム水溶液を加えた。得られた白色ゴム状の3元共重合体Bは36.4gで、その共重合組成は、TFE 61.8モル%、FME 37.7モル%およびFCVE 0.5モル%であった。

【0020】参考例3

参考例2において、重合温度を65°Cに変更し、白色のゴム状3元共重合体Cを41.5g得た。その共重合組成は、TFE 58.6モル%、FME 40.7モル%およびFCVE 0.7モル%であった。

テトラフルオロエチレン [TFE]	30g
パーフルオロ(メチルビニルエーテル) [FME]	50g
パーフルオロ(5-シアノベンチルビニルエーテル) [FCVE]	4.6g

を順次仕込み、60°Cに昇温させた後、亜硫酸ナトリウム 1.66gおよび過硫酸アンモニウム 9.08gをそれぞれ50mlの水溶液として仕込み、重合反応を開始させた。

【0024】重合反応中、TFEを27g/hr、FMEを43g/hr、FCVEを4.0g/hrの流量でそれぞれ分添し、オートクレーブ内の圧力を $9\text{kg/cm}^2\text{G}$ に保った。重合開始から10時間後分添を停止し、更に1時間そのままの状態を保った。オートクレーブを冷却し、残ガスをバージした後、水性ラテックスを取り出した。

3元共重合体A	100重量部
ビス(アミノフェノール)AF	2 "
ジシクロヘキシル-18-クラウン-6	0.5 "
MTカーボンブラック	10 "
リサーチ	2 "

上記各配合成分を2本ロールゴムミル上で混練し、180°Cで15分間のプレス加硫を行い、キュラストメーターV (オリエンテック製)で加硫トルク値を測定すると、 $0.5\text{kg}\cdot\text{cm}$ の上昇がみられ、加硫していることが確認された。

【0027】実施例2～4

★

表1

	実施例2	実施例3	実施例4
3元共重合体	C	D	E
トルク上昇幅($\text{kg}\cdot\text{cm}$)	3.1	3.9	4.8
破断時強度(kgf/cm^2)	175	182	180
破断時伸び(%)	220	173	160

【0028】実施例5～6

3元共重合体F	100重量部
ビス(アミノフェノール)AF	1 " (実施例5)
	2 " (実施例6)
MTカーボンブラック	20 "

*【0021】参考例4

参考例2において、FCVE量を12.1gに、重合温度を65°Cに変更し、白色のゴム状3元共重合体Dを31.2g得た。その共重合組成は、TFE 62.1モル%、FME 36.8モル%およびFCVE 1.1モル%であった。

【0022】参考例5

参考例2において、FCVE量を16.4gに、重合温度を65°Cに変更し、白色のゴム状3元共重合体Eを22.4g得た。その共重合組成は、TFE 67.7モル%、FME 30.8モル%およびFCVE 1.5モル%であった。

【0023】参考例6

容量3Lのステンレス鋼製オートクレーブ内に、蒸留水 1.57L、パーフルオロオクタン酸アンモニウム 27.3gおよび $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 23.7gを仕込んだ後、内部を窒素ガス置換し、次いで減圧した。このオートクレーブを、約-50°C迄冷却した後、

*

20%【0025】取り出された水性ラテックス(固形分濃度28重量%)を凍結し、10%エタノールで洗浄、70°Cで12時間常圧乾燥した後、更に120°Cで8時間減圧乾燥し、白色のゴム状3元共重合体Fを700g得た。その共重合組成は、TFE 55.9モル%、FME 42.7モル%、FCVE 1.4モル%であった。また、その還元粘度 η_{sp}/c [パーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)の1重量%溶液について、35°Cで測定]は、 1.04ml/g であった。

【0026】実施例1

★実施例1において、3元共重合体Aの代わりに、同量の3元共重合体C、DまたはEが用いられ、180°C、1時間の一次(プレス)加硫および250°C、24時間の二次(オープン)加硫が行われた。得られた加硫物の物性値は、トルク上昇幅と共に、次の表1に示される。

【0018】この3元共重合体Aは、赤外線吸収分析の結果から、TFE 69.5モル%、FME 30.3モル%およびFCVE (ニトリル基の特性吸収 2268cm^{-1}) 0.2モル%の共重合組成を有していた。

【0019】参考例2

参考例1において、FCVE量を8.2gに、FME量を83gに、TFE量を28gにそれぞれ変更し、重合開始後8時間の時点で、再び同量の亜硫酸ナトリウム水溶液および過硫酸アンモニウム水溶液を加えた。得られた白色ゴム状の3元共重合体Bは36.4gで、その共重合組成は、TFE 61.8モル%、FME 37.7モル%およびFCVE 0.5モル%であった。

【0020】参考例3

参考例2において、重合温度を65°Cに変更し、白色のゴム状3元共重合体Cを41.5g得た。その共重合組成は、TFE 58.6モル%、FME 40.7モル%およびFCVE 0.7モル%であった。

テトラフルオロエチレン [TFE]	30g
パーフルオロ(メチルビニルエーテル) [FME]	50g
パーフルオロ(5-シアノベンチルビニルエーテル) [FCVE]	4.6g

を順次仕込み、60°Cに昇温させた後、亜硫酸ナトリウム 1.66gおよび過硫酸アンモニウム 9.08gをそれぞれ50mlの水溶液として仕込み、重合反応を開始させた。

【0024】重合反応中、TFEを27g/hr、FMEを43g/hr、FCVEを4.0g/hrの流量でそれぞれ分添し、オートクレーブ内の圧力を $9\text{kg/cm}^2\text{G}$ に保った。重合開始から10時間後分添を停止し、更に1時間そのままの状態を保った。オートクレーブを冷却し、残ガスをバージした後、水性ラテックスを取り出した。

3元共重合体A	100重量部
ビス(アミノフェノール)AF	2 "
ジシクロヘキシル-18-クラウン-6	0.5 "
MTカーボンブラック	10 "
リサーチ	2 "

上記各配合成分を2本ロールゴムミル上で混練し、180°Cで15分間のプレス加硫を行い、キュラストメーターV (オリエンテック製)で加硫トルク値を測定すると、 $0.5\text{kg}\cdot\text{cm}$ の上昇がみられ、加硫していることが確認された。

【0027】実施例2～4

★

表1

	実施例2	実施例3	実施例4
3元共重合体	C	D	E
トルク上昇幅($\text{kg}\cdot\text{cm}$)	3.1	3.9	4.8
破断時強度(kgf/cm^2)	175	182	180
破断時伸び(%)	220	173	160

【0028】実施例5～6

3元共重合体F	100重量部
ビス(アミノフェノール)AF	1 " (実施例5)
	2 " (実施例6)
MTカーボンブラック	20 "

*【0021】参考例4

参考例2において、FCVE量を12.1gに、重合温度を65°Cに変更し、白色のゴム状3元共重合体Dを31.2g得た。その共重合組成は、TFE 62.1モル%、FME 36.8モル%およびFCVE 1.1モル%であった。

【0022】参考例5

参考例2において、FCVE量を16.4gに、重合温度を65°Cに変更し、白色のゴム状3元共重合体Eを22.4g得た。その共重合組成は、TFE 67.7モル%、FME 30.8モル%およびFCVE 1.5モル%であった。

【0023】参考例6

容量3Lのステンレス鋼製オートクレーブ内に、蒸留水 1.57L、パーフルオロオクタン酸アンモニウム 27.3gおよび $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 23.7gを仕込んだ後、内部を窒素ガス置換し、次いで減圧した。このオートクレーブを、約-50°C迄冷却した後、

*

※【0025】取り出された水性ラテックス(固形分濃度28重量%)を凍結し、10%エタノールで洗浄、70°Cで12時間常圧乾燥した後、更に120°Cで8時間減圧乾燥し、白色のゴム状3元共重合体Fを700g得た。その共重合組成は、TFE 55.9モル%、FME 42.7モル%、FCVE 1.4モル%であった。また、その還元粘度 η_{sp}/c [パーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)の1重量%溶液について、35°Cで測定]は、 1.04ml/g であった。

【0026】実施例1

★実施例1において、3元共重合体Aの代わりに、同量の3元共重合体C、DまたはEが用いられ、180°C、1時間の一次(プレス)加硫および250°C、24時間の二次(オープン)加硫が行われた。得られた加硫物の物性値は、トルク上昇幅と共に、次の表1に示される。

上記各配合成分を2本ロールゴムミル上で混練し、180℃、30分間の一次(プレス)加硫および210℃、18時間-28℃、18時間の2段階二次(オープン)加硫を行った。得

* られた加硫物の常態物性および圧縮永久歪 (ASTM method B, P24 Oリング; 275℃、70時間)は、トルク上昇幅と共に、次の表2に示される。

表2

	実施例5	実施例6
トルク上昇幅 (kg・cm)	9.3	11.9
硬度 (JIS A)	76	78
100%モジュラス (kgf/cm ²)	92	132
破断時強度 (kgf/cm ²)	192	194
破断時伸び (%)	180	130
圧縮永久歪 (%)	22	13

【0029】比較例

配合(重量部)	配合処方I	配合処方II
3元共重合体B	100	100
テトラフェニル錫	6	
MTカーボンブラック	10	10
酸化銀		4.8

上記各配合成分を2本ロールゴムミル上で混練し、180℃で2時間加硫を行ったが、キュラストメーターVでの加

※硫トルク値の上昇は全く認められなかった。

【手続補正書】

【提出日】平成6年2月21日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】 取り出された水性ラテックス(固形分濃度28重量%)を凍結し、10%エタノールで洗浄、70℃で12時間常圧乾燥した後、更に120℃で8時間減圧乾燥し、白色のゴム状3元共重合体Fを700g得た。その共重合組成は、TFE55.9モル%、FMV★

比較例1

配合(重量部)	配合処方I	配合処方II
3元共重合体B	100	100
テトラフェニル錫	6	
MTカーボンブラック	10	10
酸化銀		4.8

上記各配合成分を2本ロールゴムミル上で混練し、180℃で2時間加硫を行ったが、キュラストメーターVでの加硫トルク値の上昇は全く認められなかった。

比較例2

TFE57.3モル%、FMVE 39.6モル%およびCF₂=CFOCF₂CF(CF₃)O(CF₂)₂CN 3.1モル%の共重合組成を有する白色ゴム状の3元共重合体G(還元粘度 $\eta_{sp}/c=0.44dl/g$)

★E 42.7モル%、FCVE 1.4モル%であった。また、その還元粘度 η_{sp}/c [パーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)の1重量%溶液について、35℃で測定]は、1.04dl/gであった。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】

g) 100重量部に、MTカーボンブラック15重量部およびビス(アミノフェノール)AF1重量部を加え、ロールミルで混練した。混練物について、180℃、30分間の一次(プレス)加硫および250℃、24時間の二次(オープン)加硫を行い、加硫物について常態物性および圧縮永久歪の測定を行った。

〔常態物性〕100%モジュラス 34kg/cm²引張強さ 114kg/cm²伸び 230%〔圧縮永久歪〕275℃、70時間 60%

フロントページの続き(51)Int.Cl.³

//C 08 F 214/26

216:14)

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所